

文章编号: 1001-3806(2003)05-0453-04

## 脉冲激光沉积薄膜技术研究新进展

敖育红 胡少六 龙华 徐业斌 王又青

(华中科技大学激光技术国家重点实验室, 武汉, 430074)

**摘要:** 脉冲激光沉积薄膜是近年来发展起来的使用范围最广、最有希望的制膜技术。陈述了其原理、特点、研究方法,总结了超快脉冲激光、脉冲激光真空弧、双光束脉冲激光沉积等最新的 PLD 薄膜制备技术研究进展。

**关键词:** 超快脉冲激光沉积;双光束脉冲激光沉积;脉冲激光真空弧薄膜制备;薄膜技术

**中图分类号:** O484.1 **文献标识码:** A

### Study on pulsed laser deposition technology

Ao Yuhong, Hu Shaoliu, Long Hua, Xu Yebin, Wang Youqing

(National Laboratory of Laser Technology, HUST, Wuhan, 430074)

**Abstract:** The processes of pulsed laser deposition (PLD) technology, one of the most attractive thin film preparation methods, are described. The properties are listed in contrast with other methods. The fundamental approaches and the latest appropriate developments in PLD with ultra-fast pulsed laser, pulsed-laser-arc, and dual-beam lasers are discussed in detail.

**Key words:** ultra-fast pulsed laser deposition; dual-beam lasers; pulsed laser vacuum arc; thin technology

### 引言

纳米薄膜由于其特殊的量子尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应等成为现代凝聚态物理和材料科学研究中的一个重要研究领域。近年来,人们对纳米薄膜的制备、结构、性能和应用前景进行了众多的研究。长期以来,人们发展了真空蒸发沉积、磁控溅射沉积、粒子束溅射沉积、金属有机物化学气相沉积(MOCVD)和分子束外延(MBE)等制膜技术和方法。上述方法各具特色和使用范围,也有各自的局限性。脉冲激光沉积(PLD)薄膜技术是各种制备薄膜方法中最简单、使用范围最广、沉积速率最高的。PLD技术以1987年贝尔实验室成功制备出高质量的高温超导薄膜为开端而得到了迅速发展和应用,成为人们研究的热点。迄今,PLD已经可以沉积类金刚石薄膜、高温超导薄膜、各种氮化物薄膜、复杂的多组分氧化物薄膜、铁电薄膜、非线性波导薄膜、合成纳米晶量子点薄膜等。作者详细总结了超快脉冲激光、脉冲激光真空弧、双光束脉冲激光沉积等最新的 PLD 薄膜制备技术研究进展,对加速 PLD

技术的商业化使用进程有指导作用。

### 1 传统脉冲激光沉积薄膜的原理

传统的脉冲激光沉积(PLD)薄膜的原理如图1

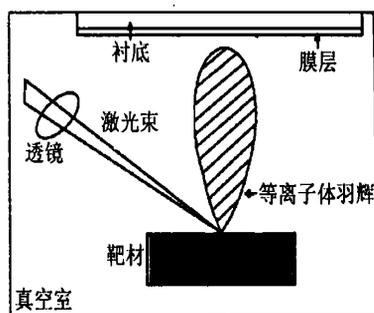


图1 脉冲激光沉积装置示意图

所示。一般认为分3个过程:(1)激光与固体表面作用生成等离子体过程;(2)等离子体向基片方向的定向局域等温绝热膨胀发射:靶表面等离子体区形成后,这些等离子体继续与激光束作用,将进一步吸收激光束的能量而产生电离,使等离子体区的温度和压力迅速提高,使得在靶面法线方向有比较大的温度和压力梯度,使其沿靶面法线方向向外作等温(与激光作用时)和绝热(激光终止后)膨胀发射,这种膨胀发射过程极短( $10^{-8}$ s ~  $10^{-3}$ s),具有瞬间爆炸的特性以及沿靶面法线方向发射的轴向约束性,可形成一个沿靶面法线方向向外的细长的等离子体区,

**作者简介:**敖育红,女,1976年5月出生。硕士研究生。从事准分子脉冲激光沉积薄膜技术方面的研究工作。

**收稿日期:**2003-01-20;**收到修改稿日期:**2003-03-22



宏观物理过程,从而可以较数值分析方法更真实地仿真实验的真实情况。Itina<sup>[8-10]</sup>等把 Bird 的思想在脉冲激光沉积薄膜过程模拟方法中进行了一系列比较成功的应用,详细考虑了原子沉积、扩散、成核、生长和扩散原子的再蒸发,及不同背景气体、不同气压对不同质量数的粒子的作用差异,对薄膜沉积速率等做了许多成功的估算。如模拟得出 25Pa 的压强下质量数小(小于 27)的粒子、40Pa 压强下质量数较大(如 60 左右)的粒子沉积均匀性可达到最好。

### 3 脉冲激光沉积薄膜技术的最新发展方向

目前,脉冲激光沉积薄膜技术作为实用范围最广的方法被广泛用于高温超导薄膜、铁电薄膜、光电薄膜、半导体薄膜、金属、超硬材料薄膜等的制备和研究。现在,该技术的商业使用化目标被提上日程,其今后的发展也主要有 3 个方向。

#### 3.1 超快脉冲激光沉积(ultra-fast PLD)技术

即采用皮秒或飞秒脉冲激光沉积薄膜的技术。随着激光技术的发展,使人们用皮秒、飞秒脉冲激光制备薄膜的探索成为可能。1997 年,澳大利亚的 Gamaly 等<sup>[11]</sup>最早提出并设计制成了飞秒脉冲激光沉积薄膜装置。随后皮秒和飞秒脉冲激光沉积技术在美国、欧洲和澳大利亚等多个国家兴起,并在相关国际会议上有初步报道。

该技术采用低脉冲能量和高重复频率的方法达到高速沉积优质薄膜的目的,原因是:(1)每个低能量的超短脉冲激光只能蒸发出很少的原子,故可以相应地阻止大颗粒的产生。高达几十兆赫兹的重复频率可以使产生的蒸气和衬底相互作用,可以补偿每脉冲的低蒸发率而在整体上得到极高的沉积速率。同时也能有效阻止传统 PLD 技术沉积过程中由于靶材的不均匀性、激光束的波动性及其它的不规律性产生的大颗粒,是除用机械过滤方法来阻止大颗粒到达基片的措施之外来改善薄膜的表面质量的另一个好方法。故 ultra-fast PLD 技术对克服传统 PLD 制备薄膜的表面大颗粒的缺点很有效。(2)由于重复频率达几十兆赫兹,使每个脉冲在空间上很近,这样,可以通过使激光束在靶材上扫描、快速连续蒸发组分不同的多个靶材制得复杂组分的连续薄膜。使用 ultra-fast PLD 可以用来高效优质地生产多层薄膜、混合组分薄膜、单原子层膜。

1997 年,澳大利亚国立大学激光物理中心设计和制成了第 1 套飞秒脉冲激光沉积设备,结果发现,所制得的类金刚石薄膜微观粗糙度仅在原子厚度范

围<sup>[12]</sup>,比传统方法得到了极大改善。2002 年,西安的刘晶儒等<sup>[13]</sup>也进行了类似报道。比较发现,飞秒脉冲沉积的碳膜  $sp^3$  键含量比纳秒脉冲沉积的高;纳米脉冲剥蚀得到的主要是  $C^+$ ,  $C^{+*}$ ,  $C_2^+$ , 而皮秒、飞秒脉冲得到的则只有  $C^{2+*}$ 。为此,展开了超短脉冲激光与靶材作用机理的探讨。目前认为,这是由于脉宽短于 1ps,在脉冲作用时间内就没有电子和离子间的能量交换;而传统方法中纳秒级脉宽激光的作用机理是:先是产生蒸气,待蒸气能量在后续脉冲作用下超过能量阈值后再离子化。故相比之下,ultra-fast PLD 没有产生热的激波,所吸收的激光能量高效地转移到被剥离粒子中去了。

简而言之,目前已知 ultra-fast PLD 技术的 3 个特点主要表现在:(1)采用较低的单脉冲能量来抑止大颗粒的产生;(2)重复频率足够高,可以快速扫过多个靶材得到复杂组分的连续薄膜,制膜效率较高;(3)沉积率是传统 PLD 方法的 100 倍。目前,利用飞秒脉冲激光制备薄膜技术在超导领域已经进行了 123 种超导体制备的尝试,初步研究表明,利用飞秒激光能沉积出较纳秒脉冲激光光滑性好、膜基结合力强、外延取向性强的薄膜。此外,在超快脉冲激光与固体交互作用方面仍有许多尚不为人们理解的有趣现象待人们去研究解释,以加速脉冲激光沉积薄膜技术的实用化进程。

#### 3.2 脉冲激光真空弧(pulsed laser vacuum arc)薄膜制备技术

它是结合脉冲激光沉积和真空弧沉积技术而产生的,其原理图<sup>[14]</sup>见图 3。其基本原理为:在高真

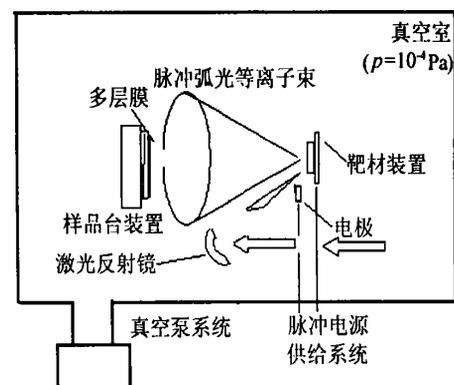


图 3 激光真空弧沉积装置原理图

空环境下,在靶材和电极之间施加一个高电压,脉冲激光由外部引入并聚焦到靶材表面使之蒸发,从而在电极和靶材之间引发一个脉冲电弧。该电弧作为二次激发源使靶材表面再次激发,从而使基体表面形成所需的薄膜。在阴极的电弧燃烧点充分发展成



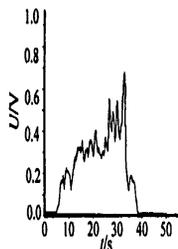


Fig. 10 The smoothed curve ( $U_p = 723\text{mV}$ )

$$I_0 = \frac{F}{1 - e^{-1}} \quad (3)$$

$P$  为光斑的平均功率,  $F$  为光斑的平均功率密度;  $P_0$  为光斑中心的峰值功率,  $I_0$  为光斑的中心光强; 通过靶斑仪得到光斑直径为 20mm。这样可以通过上面的计算公式得到:  $I_0 = 14\text{W}/\text{cm}^2$  (对应图 3);  $I_0 = 15.8\text{W}/\text{cm}^2$  (对应图 5);  $I_0 = 18.7\text{W}/\text{cm}^2$  (对应图 7);  $I_0 = 15.3\text{W}/\text{cm}^2$  (对应图 9)。

### 3 实验结果分析

由前面测试的数据可以得到,当 1mm 材料前表面反射的光使在积分球上的光电管电压上升到 700mV 后下降(见图 4), 2mm 材料对应的为 800mV (见图 6), 3mm 材料对应的为 889mV (见图 8), 4mm 材料对应的为 723mV (见图 10)。通过光电管的光电转换性质可以得到 1mm 材料表面对应的烧蚀平均功率为 8.8W, 2mm 材料表面对应的烧蚀平均功率为 10W, 3mm 材料表面对应的烧蚀平均功率为 11.8W, 4mm 材料对应的烧蚀平均功率为 9.7W。通过测量的光斑能量分布图图 2 可以知道,光束能量的时空分布满足某阶高斯分布。

假设光斑能量分布为一阶高斯分布,即:

$$I = I_0 \exp(-r^2/r_0^2) \quad (1)$$

两边同时积分有:

$$\int_0^{r_0} 2\pi r I dr = \int_0^{r_0} 2\pi r I_0 e^{-r^2/r_0^2} dr \quad (2)$$

且  $P = r_0^2 \cdot I$ ,  $P_0 = r_0^2 \cdot I_0$ ,  $F = P/S$ ,  $F_0 = P_0/S$ ,  $S = r_0^2$ , 上式积分后可得:

### 4 讨论

由实验和分析得到的结果没有相应的数据进行比对,但是初步得到的结果还是具有一定的参考意义。上面的测试方法能实时监测功率变化引起材料表面烧蚀的真实物理过程。但是,由于功率上升过程的热量累积会对烧蚀阈值的测试带来一定的误差,使测试数据偏小,在加上实验采集系统的误差来源多,使得信号的准确分辨很困难,因此,实验测得的值只能作为参考值。但只要能够减小热量积累的影响,降低系统误差,使得反射率的转折点能精确判断,该测试方法是可行的。

该论文的实验工作得到了中国工程物理研究院流体物理研究所 113 室的大力支持,特此感谢!

#### 参 考 文 献

[1] Klein C A. AIAA J, 1992, 25(5) :705.  
 [2] Pering G A. J Composite Material, 1991, 14:54.  
 [3] Griffis C A. J Composite Material, 1991, 15:427.  
 [4] 葛新石,陈则韶.量热技术和热物性测定.合肥:中国科学技术大学出版社,1990:155.  
 [5] 朱德忠.热物理测量技术.北京:清华大学出版社,1990:205.

(上接第 456 页)

[2] Kaczmarek S M. SPIE, 1997, 3187:129 ~ 134.  
 [3] 陈正豪.物理, 1995, 24(12) :720.  
 [4] 丘军林,程祖海.工业激光技术.武汉:华中科技大学出版社, 2001:318.  
 [5] Norton D P. Science, 1996, 274:755.  
 [6] Wang Y Q, Huang X T, Wu Ch et al. SPIE, 1999, 3862:493 ~ 497.  
 [7] Bird G. Molecular gas dynamics. Clarendon:Oxford, 1976:50 ~ 90.  
 [8] Itina E, Tokarev V N, Marine W. J Chem Phys, 1997, 106(21) : 8905 ~ 8912.  
 [9] Itina E. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 2001, B180:112 ~ 116.  
 [10] Itina E, Marine W, Autric M. J A P, 1997, 82(7) :3536 ~ 3542.  
 [11] Gamaly E G, Rode A V, Luther-Davies B. J A P, 1999, 85(8) : 4213 ~ 4221.  
 [12] Rode A V, Luther-Davies B, Gamaly E G. J A P, 1999, 85(8) : 4222 ~ 4230.  
 [13] 刘晶儒,白 婷.强激光与粒子束, 2002, 14(5) :646 ~ 650.  
 [14] 周 明,邵天敏,马洪涛.润滑与密封, 2002(2) :41 ~ 43.  
 [15] Siemroth P, Scheibe H J. IEEE Transactions on Plasma Science, 1990, 18(16) :911 ~ 916.  
 [16] Ong C K, Xu S Y, Zhou W Z et al. Review of Scientific Instruments, 1998, 69(10) :3659 ~ 3661.  
 [17] Zhou W Z, Chua D H C, Xu S Y et al. Supercond Sci Technol, 1999, 12:388 ~ 393.